PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-316514

(43)Date of publication of application: 16.11.2001

(51)Int.CI.

CO8J 9/33 C08K 3/00 C08K 7/02 C08L 75/04 C08L101/00 H01Q 15/08

(21)Application number: 2000-138469

(71)Applicant:

ACHILLES CORP

(22)Date of filing:

11.05.2000

(72)Inventor:

NAKAYAMA NAOKI

YAMANAKA MANABU

(54) COMPOSITE DIELECTRIC FOAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lightweight dielectric foam useful as a material for various kinds of dielectric substance antenna, etc., a spherical dielectric substance lens, etc., using the principle of Luneberg lens applicable for a radar radio reflector, an antenna, etc.

SOLUTION: This composite dielectric foam is characterized in that a polyurethane foam is cut or ground to give chips, which are uniformly compounded with dielectric substance ceramic, integrated with a binder and adjusted to 0.5-0.04 g/cc bulk density.



(19)日本国特許庁 (JP),

(12)公開特許公報 (A)

(II)特許出願公開番号 特開2001-316514

(P2001-316514A)

(43)公開日 平成13年11月16日(2001.11.16)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	FI			テーマコート・	(参考
CO8J 9/33	CFF	CO8J 9/33	CFF	4F0	74	
C08K 3/00		C08K 3/00 4J002		002		
7/02		7/02	51020			
CO8L 75/04		C08L 75/04				
101/00	101/00					
	審查請:	求 未請求 請求項の数3	OL	(全6頁)	最終頁	こ続く
(21)出願番号	特願2000-138469(P2000-138469)	(71)出顧人 000000077				
	アキレス株式会社					
(22)出願日	平成12年5月11日(2000.5.11)	東京都新宿区大京町22番地の5 (72)発明者 中山 直樹				
		栃木県足利市五十部町878-8				
		(72)発明者 山中 🕾	£			
		栃木県小山市大字間々田1011-1				
		F ターム(参考) 4F0	74 AA78	AC35 AE04	CB91	
		CC03Z CC22X DA02 DA59				
		4J002 CK02W CK02X DM006				
		510	20 AA02	AAO3 BBO2	BB09 CA04	1
			CA05			
	·					
		1				

(54) 【発明の名称】複合誘電発泡体

(57) 【要約】

【課題】 各種の誘電体アンテナ等の材料、レーダー電波反射器及びアンテナなどに応用されるルーネベルグレンズの原理を利用した球状型誘電体レンズ等の案材に用いられる軽量誘電発泡体を提供する事を課題とする。

【解決手段】 ボリウレタンフォームを切断または粉砕してチップにしたものと、誘電体セラミックスを均一に混合し、これを結合剤にて一体化し、満比重を $0.5\sim0.04\,\mathrm{g/c}$ としたことを特徴とする複合誘電発泡体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ボリウレタンフォームを切断または粉砕してチップにしたものと、誘電体セラミックスを均一に混合し、これを結合剤にて一体化し、嵩比重を $0.5\sim0.04\,\mathrm{g/c}$ としたことを特徴とする複合誘電発泡体。

1

【請求項2】結合剤にて一体化した後に、熱プレス成形にて圧縮したことを特徴とする請求項1記載の複合誘電発泡体。

【請求項3】誘電体セラミックが、粉末またはウイスカ 10 ーであり、ボリウレタンフォームのチップの5~50重量%以下である事を特徴とする請求項1または2記載の複合誘電発泡体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、複合誘電発泡体に 係わり、より詳しくは、ウレタンフォームと高誘電セラ ミックスとを均一に分散させ軽量とした複合誘電発泡体 に関する。

[0002]

【従来の技術】各種の誘電体アンテナ等の材料、レーダー電波反射器及びアンテナなどに応用されるルーネベルグレンズの原理を利用した球状型誘電体レンズ等の素材に誘電発泡体が使用されている。これらの部材に使用される誘電発泡体には、幾つかの品質要求がある。重要なものとして、例えば以下の品質要求がある。

1) 耐熱性及び寸法安定性

各種の誘電体アンテナ、球状型誘電体レンズを利用したレーダー反射機やアンテナ等の多くは、屋外のあらゆる場所で長期に渡り使用される事を想定しなければならな 30い。この場合、赤道直下での炎天下では誘電体レンズの内部温度は80℃を越える事もあり、また高緯度下での真冬には氷点下以下の温度状態になる。この激しい温度変化の中で、長期に渡り安定な性能を保持するには、十分な耐熱性能と寸法安定性能を持ち合わせていなければならない。

2) 温度変化による少ない比誘電率変化

これらの使用条件を考慮した温度範囲(-40~80 ℃)において、比誘電率が変化してしまうと、それによりアンテナ、レーダー反射機としての役割が果たせなく 40 なってしまう。従って、これらの温度変化においても比誘電率の変化が小さくなければ、安定した性能を保持する事ができない。

3) 軽量化

高誘電セラミックスと樹脂とにより、これらの複合材料を作ることは知られているが、これらの複合材料は、無機物であるセラミックスの比重が大きいこともあり、重量が大きくなると言った欠点があった。これらの重量が重い事は、アンテナ、レーダー反射機とした場合、航空機や小型船舶にはこれを搭載する事が困難であったり、

通常の運搬、設隘に関しても多大の労力と費用がかさむ という事から、小型化、軽量化が望まれている。

【0003】以上の様な1)~3)の要求品質を満足することが必要であるが、もう一つの重要な課題として、 製造工程の短縮化が求められている。従来の高誘電複合 発泡体を作る製造工程は、煩雑かつ複雑な方法が多く、 製造コストがかかる。この為に、高誘電複合発泡体とし ては高価なものになってしまい、汎用品として使用され る事がなかった。

【0004】ところで、これまでに、高分子の発泡体に 商誘電材料を添加し、軽量の高誘電材料を提供する試み が種々行われてきている。例えば、特公昭61-21147及び特開平7-33901には、樹脂系として発泡 スチレン系樹脂粒子を用いる方法が開示されている。また、特開平7-320537では、誘電体セラミックス 粉体を分散させた発泡ウレタン樹脂からなる軽量誘電体 の製造方法が示されている。

[0005] しかしながら、これら複合誘電発泡体あるいはその製造方法は、上述した品質要求を満たすものとは言い難い。

【0006】すなわち、特公昭61-21147での方法では、表面処理した金属泊(アルミフレーク)と発泡ボリスチレン樹脂を押出機に添加し混練りする事でこれらが複合したペレットを得ているが、最終的に発泡体を得るにはこのペレットを予備発泡装置を用いて、所望する発泡倍率に発泡させる工程、その予備発泡粒子を型に入れて成形する工程が新たに必要になり煩雑になってくる。さらに、原料として、発泡ボリスチレンを使用するなど、原料自体の価格が高いものとなってしまう。

【0007】特開平7-33901では、高誘電体であるセラミックス粉末を含んだビニル系樹脂粒子を押出して大きさの揃った非発泡粒子を作り、次いでこの粒子を水性媒体中に懸濁させて後、この粒子の表面にビニル系単量体を付着させ、重合させて粒子上に薄膜を作り、その後粒子に発泡剤を含浸させる方法が開示されている。しかし、この発泡性粒子を作る迄に、押出~重合~発泡剤含浸の3工程が必要になる他、さらに予備発泡、成形の2工程が加わらないと、成形品としての物は得られないなど、極めて多くの工程を必要とする。

40 【0008】特開平7-320537では、これらの欠点を補うべく、樹脂系として発泡ウレタン樹脂を用いた軽量誘電体の製造法を開示されているが、この方法によれば、高誘電体セラミックスと発泡ウレタンの主原料の一つであるボリオールを撹拌混合して後、定法に従って発泡すれば良い事から、かなりの工程が短縮できる。しかしながら、この方法では、液体のボリオール中に粉体の高誘電体セラミックスを混合するため、混合する高誘電体セラミックスの量が多いと、同液体は極めて高粘度になり、その後のイソシアネートとの反応が均一に進ま50 ず、発泡むら、ボイドの発生が多く見られる様になる。

これらが発生すると、発泡体の密度も一定でなくなり、 比誘電率も均一にならない。また、この粘度の上昇は、 セラミックスの粒子径が小さいほど顕著になるが、ポリ オールに対して、通常20重量%以上の高誘電体セラミ ックスを混合する時にこの傾向が見られてくる。

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、各種の誘電体アンテナ等の材料、レーダー電波反射器及びアンテナなどに応用されるルーネベルグレンズの原理を利用した球状型誘電体レンズ等の素材に用いられる、上述 10した要求品質を満足する、軽量誘電発泡体を提供する事

【0010】また、本発明の別の課題としては、廃棄処分されたボリウレタンフォーム製品やボリウレタンフォーム製造時の裁断屑等のボリウレタンフォームを再利用する事により、ボリウレタンフォームのリサイクルと言った観点からも環境に配慮した製品となるものである。【0011】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するための本発明の請求項1に記載の発明は、ボリウレタンフ 20 オームを切断または粉砕してチップにしたものと、誘電体セラミックスを均一に混合し、これを結合剤にて一体化し、満比重を $0.5\sim0.04\,\mathrm{g/c}$ c としたことを特徴とする複合誘電発泡体である。

【0012】請求項2に記載の発明は、結合剤にて一体化した後に、熱プレス成形にて圧縮したことを特徴とする請求項1記載の複合誘電発泡体である。

【0013】 請求項3に記載の発明は、誘電体セラミックが、粉末またはウイスカーであり、ボリウレタンフォームのチップの5~50重量%以下である事を特徴とす 30る請求項1または2記載の複合誘電発泡体である。

[0014]

[0009]

を課題とする。

【発明の実施の形態】合成樹脂製から誘電体は、通常において樹脂を発泡体とすると、比誘電率は低下するが、これは、発泡によって樹脂の間に空気層が入ることによる。空気の比誘電率は、1.0である為、発泡倍率が高くなればなるほど(協比重が小さくなればなるほど)、比誘電率は、1.0に近ずく結果となる。この様な発泡体とした場合でも、所望する高い比誘電率にする為には、高誘電物質を樹脂に添加しなければならない。従っ40て、所望する比誘電率に対する発泡体の嵩比重とは密接な関係がある。

【0015】したがって、本発明者らの検討によれば、 協比重0.04g/cc以下になると、相当量の高誘電 物質を添加しても比誘電率があまり高くならない事か ら、この満比重以上の発泡倍率とする事が望ましいこと が判明した。また、軽量化を一つの目的とする上では、 満比重は、0.5g/cc以下が望ましいのである。し たがって、本発明においては、満比重が0.04~0. 5g/ccの範囲内にある発泡体であることが、必要で ある。

【0016】本発明において、高誘電物質を均一に分散させた複合誘電発泡体を製造する方法は、次の工程からなる。

4

- 1) 既存のウレタンフォームを粉砕してチップフォームとする工程。
- 2) チップフォームに所定量の高誘電物質、パインダー としてのウレタン系接着剤等を混合する工程。
- 3) これらの混合物を一定比率で圧縮した後、水蒸気により硬化反応させる工程。
- 4) 必要に応じて比重を $0.26\sim0.5$ に調整する場合には、熱プレスする工程。

【0017】以上の1)~4)の工程により製造できるが、比重が0.04~0.25の範囲においては、熱ブレスの工程4)は使用するボリウレタンフォームチップの比重や高誘電率物質の種類や添加量によって調整することが可能であるので、必要としない場合がある。

【0018】使用されるポリウレタンフォームチップとしては、比重0.014~0.04程度のウレタンフォームが用いられるが、ポリウレタンフォームブロックを使用する場合には、均一な比重を得る観点より、ブロック問題の上皮および下皮をのぞいたコア層が望ましい。また、環境に配慮したリサイクルの点で、既に使用済みのウレタンフォームを使用する事も可能であるが、可能な限り同比重のものを使用する事が好ましい。

【0019】本発明に使用されるボリウレタンフォームチップの大きさは特別な制限はなく、製造する複合誘電発泡体の特性に合わせて各種変えられるが、一辺の長さが2.0~30mm、好ましくは、混合される時の均一性等及び成形型への充填性等を考慮すると3.0~5.0mmの大きさがより好ましい。

【0020】一方、本発明に使用されるウレタン系接着 剤としては、一液性又は二液性接着剤を用いることがで きる。更に、目的とする複合誘電発泡体の特性に応じ て、発泡型二液性接着剤を用いることもできる。

5g/ccの範囲内にある発泡体であることが、必要で 50 4'-および2,4-ジフェニルメタンジアミン、2,

4-トリレンジアミン、2、6-トリレンジアミンなど のポリアミン類、トリエタノールアミン、ジエタノール アミンなどのアルカノールアミン類にエチレンオキシ ド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレン オキシドなどの1種または2種以上を付加して得られる エーテルポリオール類またはボリテトラメチレンエーテ ルグリコールである。また、エチレングリコール、ジエ チレングリコール、トリエチレングリコール、ブロピレ ングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレン グリコール、1、3-および1、4-ブタンジオール、 テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、 ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、 グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリ ット、ソルビットなどの少なくとも2個のヒドロキシル 価を有する化合物の1種または2種以上とマロン酸、マ レイン酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸、セバシン 酸、シュウ酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット 酸、ヘメリット酸などの少なくとも2個のカルボキシル 基を有する化合物の1種または2種以上から得られたボ

【0022】ポリオールとしては、これらの1種を単独 で或いは2種以上を混合して用いることができる。

の環状エステルの開環重合体類も用いられる。

リエステルボリオール、またはボリカブロラクトンなど 20

【0023】また、ウレタン系接着剤の原料であるポリ イソシアネートは公知のものが使用でき、特に限定はな く、芳香族系、脂環族系、脂肪族系のボリイソシアネー ト、およびそれらを変性して得られる変性ポリイソシア ネートの1種または2種以上が適宜に混合されて用いら れる。芳香族ポリイソシアネートとしては、2,4-ト リレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシア ネート、2、4-トリレンジイソシアネートと2、6-トリレンジイソシアネートの混合物、ジフェニルメタン ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリ フェニルメタントリイソシアネート、キシリレンジイソ シアネート、ボリメチレンボリフェニルジイソシアネー ト、などが挙げられる。脂環族系ポリイソシアネートと しては、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、シク ロヘキサンジイソシアネートなどが挙げられる。脂肪族 系ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソ シアネート、シクロヘキサメタンジイソシアネートなど 40 が挙げられる。

【0024】本発明で使用されるウレタン系接着剤のうち、一液性接着剤としては、NCO末端ボリオール変性イソシアネートが広く使われている。即ち、前記イソシアネートに、上記ボリオール、好ましくはボリヒドロキシ化合物、又はそれらにボリアルキレンオキシドを付加したボリエーテルボリオール、又は上記ボリエステルボリオールを反応して得られるNCO含有率5~30重量%のボリオール変性イソシアネートが使われる。この場合、必要に応じて、キシレン、トルエン、ヘキサン、ジ

クロロメタン、トリクロロエチレン等の有機溶剤で希釈 して、或いは、着色剤、界面活性剤、有機金属系触媒、 可盟剤等を添加して用いることができる。

【0025】二液性接着剤としては、前記ポリイソシアネート又はポリオール変性イソシアネートと前記ポリオールの組合せで使用され、必要に応じて、上記有機溶剤、添加剤、及びトリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン等のアミン触媒、スタナスオ10クトエート、ジブチルチンジアセテート等、有機金属錫、水銀、鉛化合物等の触媒を添加して使用される。

【0026】本発明で樹脂に均一に分散される高誘電物質としての誘電体セラミックスは、ウレタン系樹脂の比誘電率を高くする作用を有するものである。単に比誘電率を高くするのであれば、金属粉、金属箔(アルミフレーク)等においても可能であるが、これらは、温度変化に伴う比誘電率の変化が見られることから、本発明には望ましくない。

 $\{0027\}$ 本発明で使用する誘電体セラミックスとしては、チタン酸パリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸があり、これらを単独または適宜混合して用いる事ができる。 本発明で使用するこれら誘電体セラミックスを添加する事で、発泡体の比重が小さい状態で所望する比誘電率の素材を得る事ができるのである。これらの誘電体セラミックスは、粉末状であるか、あるいはウィスカーであることが望ましい。通常セラミックス粉末は分散性などを考慮して、平均粒子径 10μ m以下のものを使用するのが好ましい。またウィスカーでは繊維径 $0.1\sim10\mu$ m、および長さ $1\sim100\mu$ m程度の範囲のものが使用できる。

【0028】この誘電体セラミックスは、ボリウレタンフォームチップに対して5~50重量%以下である事が望ましい。50重量%を越えて添加されると、物性的にも脆くなり使用に耐えられない。また、5重量%以下では、比誘電率の向上効果があまりなく、従って発泡体の比重を小さくする事ができない。

【0029】これらウレタンチップ、ウレタン系接着 剤、誘電体セラミックスの混合~反応の手順としては、 大きく分けて二つの方法がある。

1) ウレタン系接着剤に、誘電体セラミックスを混合し、系の粘度をメチレンクロライド、クロロホルム、トリクロルエチレン等のハロゲン化炭化水素系の溶媒で希釈し低下させた後、この混合物をウレタンチップへ添加し、ミキシングを2~10分間行い均一に分散させた後、この分散体を金属型、樹脂型、木型等の型に投入し、圧縮の程度を調節する事により、製品の比重をコントロールした後、加熱水蒸気を加えて、反応させ硬化させる方法。

合、必要に応じて、キシレン、トルエン、ヘキサン、ジ 50 2) ウレタンチップと誘電体セラミックスを混合した系

へ、ウレタン系接着剤をスプレーにより定量噴射して均 一混合を行い、これら混合物を金属型、樹脂型、木型等 の型に投入し、圧縮の程度を調節する事により、製品の 比重をコントロールした後、加熱水蒸気を加えて、反応 させ硬化させる方法。 これら2つの方法のいずれにお いても本発明の複合誘電発泡体を得る事はできるが、溶 剤を使用せず、環境等へ及ぼす負荷が少ない2)の方法 がより望ましい。

[0030]

【実施例】以下に実施例により、本発明をさらに詳細に 10 説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1) 比重0.025g/ccのウレタンフォー ムを粉砕機を用いて、3mm以下のチップフォームに粉 砕した。同フォーム100重量部に対して、チタン酸バ リウム40重量部(19重量%)を加え、混合した後、 ウレタン系接着剤として官能基数3、分子量約3000 のプロピレンオキサイドベースのポリオールとポリイソ シアネートとして、2,4-トルエンジイソシアネート と2,6-トルエンジイソシアネートの混合物(80: 20) より作られたプレボリマー 70 重量部をスプレー 20 が 19 重量%入った例であるが、嵩比重 $0.05 \sim 0.$ にて均一混合した。この混合物を10cm×45cm× 60cmの大きさの木型に入れ、表-1に示した比重に なるように圧縮後、水蒸気により30分成形した。その 後、成形品は脱型され、比重を測定し、比誘電率の測定 を行った。

(実施例2) 実施例1) で得られた比重0.23g/c cのフォームを180~200℃、1~2分間、0.0 1~5 kg/cm² にて熱プレスする事で、表一1に 示した比重にした後、比誘電率の測定を行った。

(実施例3) 実施例1) において、チタン酸バリウム1 30 20重量部(40重量%)、プレポリマー80重量部に 代え、表一1に示した比重にした以外は同じで行った。 (実施例4) 実施例3) で得られた比重0. 22g/c cのフォームを180~200℃、1~2分間、0.0 $1 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ にて熱プレスする事で、表一1に 示した比重にした後、比誘電率の測定を行った。

(比較例1) 実施例1) において、チタン酸パリウムを 添加せずに表一1の比重にした以外は、同一で行った。 (比較例2) 比較例1) で得られた比重0. 24g/c cのフォームを180~200℃、1~2分間、0.0 40 $1 \sim 5 \text{ kg/cm}$ にて熱プレスする事で、表ー1に 示した比重にした後、比誘電率の測定を行った。

【0031】各例で得られた成形品は、5×5×0.1 cmの寸法にカットした後、空洞共振法により12GH 2の周波数にて比誘電率を測定した。この結果について も表一1に示した。

[0032]

【表1】

r 	Υ	
杏号	本比重	此語電率
	(g/cc)	
変施例一1	0. 05	1. 22
	0. 12	1, 51
	0. 23	1. 96
夫施例-2	0. 38	2. 58
	0. 48	3. 00
夫施例一3	0. 08	1, 62
	0. 15	1. 93
	0. 22	2. 35
央施例一4	0. 36	3. 16
	0. 49	3. 97
比较併一1	0. 06	1. 09
	0. 16	1. 21
	D. 24	1. 30
比较例2	D. 39	1. 48
	0. 49	1, 61

【0033】1) 実施例-1の場合、チタン酸バリウム 23g/ccの範囲で比誘電率が1.96まであげる事 ができた。

2) 実施例-2の場合、熱プレスにより嵩比重を0.3 8~0.48g/ccの範囲で重くした例であるが、比 誘電率が3.00まであげる事ができた。

- 3) 実施例-3の場合、チタン酸パリウムが40重量% 入った例であるが、嵩比重0.08~0.22g/cc の範囲で比誘電率が2.35まであげる事ができた。
- 4) 実施例ー4の場合、熱プレスにより嵩比重を0.3 $6 \sim 0$. 49 g/c cの範囲で重くした例であるが、比 誘電率が3.97まであげる事ができた。
- 5) 比較例-1は、チタン酸パリウムを添加しなかった 例であるが、満比重を0.24g/ccの範囲では、比 誘電率は、1.30と低い値しか示さなかった。
- 6) 比較例-2は、熱プレスにより嵩比重を0.39~ 0. 49g/ccの範囲で重くした例であるが、比誘電 率は1.61までしか上がらなかった。

[0034]

【発明の効果】本発明の複合誘電発泡体は、軽量である ので、航空機や小型船舶等のレダー戸に使用することが でき、しかも、温度変化の大きな環境で使用しても、比 誘電率の変化が少ないために安定した性能を保持するこ とができるものである。さらに、製造設備等のコストも **最小限にすることができ、ボリウレタンフォームのリサ** イクルとしても有効なものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

H01Q 15/08

H 0 1 Q 15/08